

PRODUCTION OF POLYBENZAZOLE FIBER

Patent number: JP8060437
Publication date: 1996-03-05
Inventor: KATO KAZUNORI; TANI KATSUYA; ASHISHIYU SEN
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: D01F6/74; C08G73/18; C08G73/22; C08G75/32;
D01D5/06
- european:
Application number: JP19940194248 19940818
Priority number(s): JP19940194248 19940818

Abstract of JP8060437

PURPOSE: To provide a method for coagulating and cleaning polybenzazole fiber, capable of reducing a phosphorus compound contained therein to permissible level in a short time. **CONSTITUTION:** The characteristic of a method for producing a polybenzazole fiber comprises reducing residual phosphorus concentration in the polybenzazole fiber to ≤ 5000 ppm by coagulating and cleaning a spinning dope containing polybenzazole polymer containing polyphosphoric acid through a process for bringing a fibrous dope into contact with an acidic solution, and subsequent process for brining the fiber into contact with a high-temperature cleaning liquid kept to at least 60 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60437

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/74		Z		
C 0 8 G 73/18	N T P			
73/22	N T R			
75/32	N T V			
D 0 1 D 5/06	1 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-194248

(22) 出願日 平成6年(1994)8月18日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 加藤 一徳

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 谷 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 アシシュ セン

アメリカ合衆国 ミシガン州48642 ミッドランド パーニング プッシュレイン 210

(54) 【発明の名称】 ポリベンザゾール繊維の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ポリベンザゾール繊維中に含まれるリン化合物を短い時間で許容レベルまで低減できる凝固、洗浄方法を提供するものである。

【構成】 ポリリン酸を含むポリベンザゾールポリマーを含有する紡糸ドープを少なくとも下記工程を経て凝固及び洗浄することにより残留リン濃度を5000ppm以下にすることを特徴とするポリベンザゾール繊維の製造方法。

(1) 酸性溶液に繊維状ドープを接触させる。

(2) 少なくとも60℃の高温洗浄液に繊維を接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリリン酸を含むポリベンザゾールポリマーを含有する紡糸ドープを少なくとも下記工程を経て凝固及び洗浄することにより残留リン濃度を5000ppm以下にすることを特徴とするポリベンザゾール繊維の製造方法。

(1) 酸性溶液に繊維状ドープを接触させる。

(2) その後、繊維から残留リン化合物を除去するために60℃以上の洗浄液に繊維を接触させる。尚、少なくとも(1)、(2)の工程の総滞留時間は約10分以下である。

【請求項2】 工程(1)及び工程(2)の間で酸性溶液よりpHの高い第2の液体に繊維を接触させる(工程3)ことを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維の製造方法。尚、(1)～(3)の工程の総滞留時間は約10分以内である。

【請求項3】 酸性溶液中の酸の濃度が10から50重量%であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維の製造方法。

【請求項4】 洗浄液が蒸気であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維の製造方法。

【請求項5】 ポリリン酸を含むポリベンザゾールポリマーを含有する紡糸ドープを少なくとも下記工程を経て凝固及び洗浄することにより残留リン濃度を2500ppm以下にすることを特徴とするポリベンザゾール繊維の製造方法。

(1) 10から50重量%の酸を含む水溶液に繊維状ドープを接触させる。

(2) 次に、繊維から残留リン化合物を除去するために蒸気や75℃以上の水あるいは75℃以上の有機溶媒に繊維を接触させる。尚、少なくとも(1)、(2)の工程の総滞留時間は約5分以下である。

【請求項6】 工程(1)及び工程(2)の間で酸性溶液よりpHの高い第2の液体に繊維を接触させる(工程3)ことを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維の製造方法。尚、(1)～(3)の工程の総滞留時間は約5分以下である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリベンザゾール繊維の製造工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリベンザゾール重合体はポリリン酸を溶媒とする溶液中で重合されることは良く知られており、その結果紡糸ドープが得られる。紡糸ドープは、紡出され伸張されて繊維状となる。Wolf等の米国特許第4533693号(1985年8月5日)によると繊維状ドープは、まず、溶媒を希釈した液体に接触させることにより凝固され、そして洗浄されて残存する酸が除かれる。

【0003】商業的に好ましい繊維中のリン濃度は、約2000～約5000ppm以下であり、より低濃度が好ましい。(通常、繊維中の残留溶媒量はリン濃度としてppm単位で表される。なぜなら、汎用テストでは繊維中のリン濃度が求められるためである。残留酸量は容易に、残留リン濃度から計算される。)しかし、このレベルのリン濃度を得るには従来技術では凝固と洗浄に長時間を必要とした。洗浄時間が長いと大規模な洗浄設備が必要になるため工業的生産において好ましくない。繊維を非常に高速度で生産するためには同様に高速で洗浄できることが必要である。従って、ポリベンザゾール繊維を高速で凝固と洗浄する工程が必要となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリベンザゾール繊維中に含まれるリン化合物を短い時間で許容レベルまで低減できる凝固、洗浄方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる問題点に鑑み、本発明者らは鋭意検討を進めた結果、以下の様なポリベンザゾール繊維の凝固及び洗浄工程を採用することで驚くほど短い時間でしかも残留リン濃度を許容レベルまで低減できることを見いだした。即ち、本発明の目的は、ポリリン酸を含むポリベンザゾールポリマーを含有する紡糸ドープを少なくとも下記工程を経て凝固及び洗浄することにより残留リン濃度を5000ppm以下にすることを特徴とするポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。

(1) 酸性溶液に繊維状ドープを接触させる。

(2) その後、繊維から残留リン化合物を除去するために60℃以上の洗浄液に繊維を接触させる。尚少なくとも(1)、(2)の工程の総滞留時間が10分以下である。及び、工程(1)及び工程(2)の間で酸性溶液よりpHの高い第2の液体に接触させることを特徴とする上記ポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。更に、本発明の目的は、酸性溶液中の酸の濃度が10重量%から50重量%であることを特徴とする上記ポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。更に、本発明の目的は、洗浄液が蒸気であることを特徴とする上記ポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。更に、本発明の目的はポリリン酸を含むポリベンザゾールポリマーを含有する紡糸ドープを少なくとも下記工程を経て凝固及び洗浄することにより残留リン濃度を2500ppm以下にすることを特徴とするポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。

(1) 10から50重量%の酸を含む水溶液に繊維状ドープを接触させる。

(2) 次に、繊維から残留リン化合物を除去するために蒸気や75℃以上の水あるいは75℃以上の有機溶媒に繊維を接触させる。尚少なくとも(1)、(2)の工

3

程の総滞留時間は約5分以下である。更に、本発明の目的は、工程(1)及び工程(2)の間で酸性溶液よりpHの高い第2の液体に接触させる(工程3)ことを特徴とする上記ポリベンザゾール繊維の製造方法により達成できる。

【0006】本発明を実施するに際して上記酸性水溶液中に含まれる酸はリン酸であることが好ましい。及び、上記洗浄液の温度は85℃以上であることが好ましい。特に、上記洗浄液が有機溶媒の場合、好ましくは該有機溶媒の温度は100℃以上である。更に好ましくは該有機溶媒の温度は150℃以上である。及び、少なくとも上記工程(1)～(3)の総滞留時間は約3分以下であることが好ましい。及び、ポリベンザゾールポリマーはリオトロピック液晶性ポリベンズオキサゾールまたはポリベンズチアゾールであり、ドーブは液晶性であることが好ましい。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリベンザゾール繊維とは下記ポリベンザゾール重合体を含むドーブを紡糸して得られるものである。即ちポリベンザゾール重合体(PBZ)とは、ポリベンズオキサゾール(PBO)、ポリベンズチアゾール(PBT)ホモポリマー及びそれらPBO、PBTのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール及びそれらのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーは、例えばWolf等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions Process and Products」米国特許第4533692号(1985年8月6日)、Liquid Crystalline Poly(26Benzothiazole) Compositon Process and Products 米国特許第4533724号(1985年8月6日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions Press and Products 米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Eversの「Thermooxidatively Stable Articulated pBenzobisoxazole and pBenzobisthiazole Polymers」米国特許第4539567号(1982年11月16日)、Tasi等の「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第4578432号(1986年3月25日)、等に記載されている。

【0008】PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはリオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)～(h)に記載されているモノマー単位からなり、さらに好ましくは、本質的に構造式(a)～(c)から選択されたモノマー単位からなる。

【0009】

【化1】

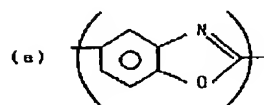
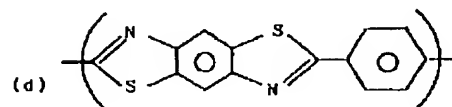
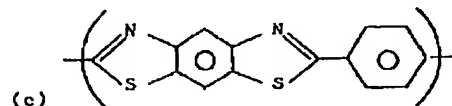
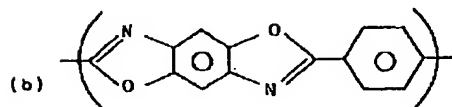
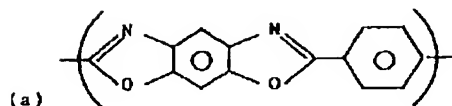
10

20

30

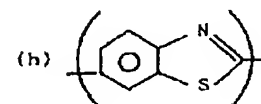
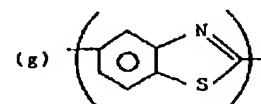
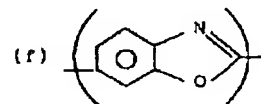
40

4



【0010】

【化2】



【0011】PBZ重合体のドーブを形成するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が含まれる。好適な酸溶媒の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸及び高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。さらに適する溶媒はポリリン酸及びメタンスルホン酸である。また最も適する溶媒は、ポリリン酸である。

【0012】溶媒中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、さらに好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは少なくとも14重量%であ

50

る。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

【0013】好適なポリマーやコポリマーあるいはドープは公知の手法により合成される。例えばWolf等の米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Sybert等の米国特許第4772678号(1988年9月20日)、Harrisの米国特許第4847350号(1989年7月11日)に記載される方法で合成される。PBZポリマーは、Gregory等の米国特許第5089591号(1992年2月18日)によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

【0014】そしてこれらに酸化防止剤、艶消剤、着色剤、制電剤等を含有させたものであっても勿論よい。

【0015】これらのポリベンザゾール重合体はポリリン酸ドープとして一旦重合装置から取り出した後、別途乾湿式紡糸を行ってもよいが、特に好ましくは連続で重合を行い、重合装置から一旦取り出すことなく紡糸装置に直接供給する所謂連続重合直接紡糸方式を採用するのがよい。

【0016】ドープは紡糸口金を通じて押し出されそしていわゆるエアーギャップ中で伸張されることにより繊維状に成形される。好適な工程はChau等のUSP07/985,079(1992年12月3日)に記載されている。紡糸口金は、好ましくは多数の孔を有する。紡糸口金の孔の数及びその配列は本発明にとって重要ではない。しかし、商業的理由により孔の数を最大にすることが好ましい。紡糸口金の孔の数は100又は100又はそれ以上であってもよい。そして、孔の配列は円状又は格子状又は他の望ましい配列であってもよい。紡糸口金はステンレススチールのようなドープに対して耐腐食性を有する物質で作られるのが好ましい。

【0017】紡糸口金から押し出されたドープは紡糸口金と凝固ゾーンの間にあるギャップに導かれ引き伸ばされる。このギャップは、「エアーギャップ」と呼ばれ、ドープの凝固を誘発しないまたドープと反応しないガスで満たされている。例えば、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等である。ドープは、スピンドロー比が好ましくは少なくとも20、さらに好ましくは少なくとも40、特に好ましくは少なくとも50、最も好ましくは少なくとも60まで引き伸ばされる。スピンドロー比は、巻取速度と紡糸口金内のドープの吐出線速度の比で定義される。後で述べるように、糸条が望ましい単糸径になるように充分引き伸ばされる必要がある。太い孔径を有する紡糸口金を用いて細い直径のフィラメントを紡糸するためには非常に高いスピンドロー比(75、100、150、200、又はそれ以上)が必要となる。

【0018】次に繊維状ドープは凝固、洗浄工程に送られる。本発明で用いる「凝固」とは、ポリマーをドープから析出させ溶媒の一部を溶出するような溶液とポリマーが最初に接触する段階を意味する。「洗浄」は、凝固した繊維から残存溶媒をほとんど全て洗浄する段階を意味する。「凝固」はドープが流体から固相に変化することのみを意味するわけではない。ドープは凝固段階に入る前にすでに実質的に固化しているためである。

【0019】引き伸ばされた繊維状ドープは、まず凝固浴において酸性溶液と接触する。酸性溶液は好ましくは酸性水溶液であり、さらに好ましくはリン酸水溶液である。この溶液は、好ましくはリン酸を少なくとも10重量%含み、さらに好ましくはリン酸を少なくとも20重量%含み、最も好ましくはリン酸を少なくとも30重量%含む水溶液である。また、この水溶液のリン酸濃度は好ましくは50重量%以下であり、さらに好ましくは40重量%以下である。酸性溶液の温度は、該溶液の沸点以下であれば、任意であってよい(通常約-50℃~100℃)。その温度は、好ましくは少なくとも5℃~100℃以上である。また好ましくは50℃以下、特に好ましくは30℃以下である。滞在時間は、好ましくは5分以下、さらに好ましくは1分以下、特に好ましくは30秒以下、最も好ましくは10秒以下である。凝固は、非常に速やかに進行する。通常、長時間は不要である。ほとんどの場合、凝固浴の滞留時間は、少なくとも約0.05秒又は0.1秒である。ここで推奨される凝固浴は、ろう斗状の流水管状やローラーを内部に配置した水槽状のもの等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0020】凝固浴を出た繊維は高温洗浄浴で洗浄される前に一旦別の洗浄浴に導かれ洗浄されてもよく、また凝固浴から直接高温洗浄浴に導かれてもよい。高温洗浄浴に導かれる前に一旦洗浄される場合、洗浄液のpHは凝固液のpHより5%以上高いことが望ましい。5%以下の場合では洗浄液は実質的に凝固液と同じであり充分な洗浄能力を持たないためである。洗浄液の濃度は好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。また、洗浄浴は単一の浴であってもよいが、多段に分離されていてもよい。その際、酸の濃度を順次薄くして最終段の洗浄浴では実質的に酸を含まない水であることが望ましい。また、洗浄液は酸の代わりにアルカリを含んでいてもよい。例えば、アルカリ金属の水酸化物を含む塩基性の水溶液である。ここにおいても洗浄浴の方式は限定されるものではないが、洗浄液が繊維に物理的に接触すればよく、例えば、通常の水槽、スプレー状の噴射あるいはローラーやガイド等による定量付与などが挙げられる。

【0021】次いで繊維は、残留リン濃度を低減し望ましいレベルにするために高温洗浄浴に導かれ少なくとも

60℃の高温洗浄液に接触せられる。洗浄の際、繊維内部のリン化合物が洗浄液中に拡散することで繊維中の残留リン濃度は低減する。したがって、拡散速度を上昇させることがより短い洗浄時間で残留リン濃度を望ましいレベルまで低減する方策となる。約60℃未満の低温洗浄液で洗浄すると残留リン濃度が後で述べるような望ましいレベル(約2000ppm以下)に達しない。充分な拡散速度が得られていないためと推測される。しかし、低温洗浄の場合でも洗浄時間を充分長くすれば残留リン濃度は望ましいレベルまで低減するが、本発明の目的外である。よって、温水や高温の有機溶媒や蒸気等による高温洗浄が必要となる。温水は、繊維からリン化合物を好ましい残留リン濃度レベルまで素早く抽出するのに有用である。しかしながら、さらに低い残留リン濃度レベルを達成するためには、 $1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の飽和蒸気雰囲気中を通過させることが好ましい。より好ましくは $1.2 \sim 4.5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ である。飽和蒸気処理装置として、例えばラピンスシール飽和蒸気装置が利用できる。

【0022】温水の温度は、好ましくは少なくとも約75℃、さらに好ましくは少なくとも約80℃、最も好ましくは少なくとも約85℃である。蒸気の温度は、好ましくは少なくとも約100℃、さらに好ましくは少なくとも約110℃である。有機溶媒の温度は、好ましくは少なくとも約75℃、さらに好ましくは少なくとも約100℃、特に好ましくは少なくとも約150℃、最も好ましくは少なくとも約200℃である。

【0023】洗浄液の上限温度は本発明の効果から決定されるのではなく、洗浄物及び/又は洗浄液の物性により決定される。即ちにポリベンザゾール重合体と該洗浄液が分解しない程度の温度を越えてはならない。例えば、洗浄液が液体の場合、その温度は好ましくは該洗浄液が沸騰しない温度である。

【0024】高温の有機溶媒は、洗浄時に液体を維持できるものが選ばれる。それは、好ましくは以下の特徴のうち少なくとも1つを有するものである。水に対する溶解度が1重量%以上である。且つ/又は、残留リン化合物と錯体を形成する能力を有する。適した有機溶媒の例は以下の通りである。ジメチルスルフォキサイド、エチレングリコール、プロピレンカーボネート、グリセロール、ヘキシルアルコール。

【0025】洗浄に蒸気が用いられる場合、好ましくは湿潤蒸気であり、繊維から残留溶媒を効率よく洗浄するために充分な湿気を持っている。蒸気は最も好ましくは「飽和」蒸気である。飽和蒸気の温度を大気圧下で約100℃～120℃以上に上げることはできない。最も効率的な洗浄のために、高温蒸気は通常加圧を必要とする。

【0026】洗浄段階において過熱液体や過熱蒸気が使用されない場合、高圧力は必要でない。圧力は、大気圧

又はそれ以上又はそれ以下であってもよい。それは、好ましくは大気圧である。沸点以上の温度の液体で洗浄するためにはより高圧が好ましい。例えば、100、150、200℃、又はそれ以上の水で洗浄する場合、水を液体に保つのに充分圧力を高くすることが好ましい。

【0027】高温洗浄浴は、単一の浴であっても、又は多段に分離していてもよい。また、洗浄方法は、洗浄液を繊維にスプレーなどで噴射させたり浴中に繊維を浸漬するといった方法であってもよく、特に限定されるものではない。また、該洗浄液が蒸気の場合、スチームジェットのような手段で用いられてもよい。高温洗浄液は、繊維がローラー間を通過する際に用いられる。例えば、Guertinの米国特許第5034250号(1991年7月23日)に記載されている。

【0028】繊維の洗浄は張力下で行うことが好ましい。特に液温が非常に高い場合、凝固及び洗浄工程を通じて適度な張力が与えられる。適度な張力とは、繊維を変形や緩和させないような充分な張力をいう。

【0029】高温洗浄液と繊維の接触時間は好ましくは5分以下、さらに好ましくは3分以下、さらに好ましくは2分以下、最も好ましくは1分以下である。凝固、洗浄工程の総滞留時間は好ましくは5分以下、さらに好ましくは3分以下、さらに好ましくは2分以下、最も好ましくは1分以下である。

【0030】繊維は少なくとも50m/minの走行速度で凝固、洗浄工程を順次連続的に走行することが好ましい。走行速度はさらに好ましくは少なくとも100m/min、さらに好ましくは200m/min、最も好ましくは400m/minである。

【0031】洗浄後の繊維は、多量の水を含んでいる。水分率が50%を越えることもしばしばである。繊維は凝固と洗浄工程を通過した後、Wolfの米国特許第4533693号(1985年8月5日)、Cheneveyの米国特許第4554119(1985年11月19日)等に記載されているような方法で、乾燥や熱処理される。例えば、繊維は真空または熱風オーブン中で変形を避けるのに充分な張力下で乾燥されてもよい。

【0032】洗浄後の残留リン量は繊維の物性に影響を与える。リン化合物のような強酸が繊維中に残留するとそれが分解触媒として作用しポリマーの劣化さらには繊維の強度低下を引き起こす。特に、残留リン濃度が約5000ppm以上である場合、強度の低下は著しい。従って、凝固及び洗浄工程で残留リン濃度を極力低減する必要がある。好ましい残留リン濃度は約5000ppm以下であり、100%に近い高い強度保持率を維持するため更に好ましくは約2000ppm以下である。残留リン濃度は、洗浄時間やその他のプロセス条件に依存して変化する。比較的短い洗浄工程に対して、残留リン濃度は好ましくは約2500ppm以下、さらに好ましくは約1500ppm以下、さらに好ましくは約1000

ppm以下、最も好ましくは約500ppm以下である。幾分長い洗浄工程に対して、残留リン濃度は好ましくは約200ppm以下、さらに好ましくは約150ppm以下、さらに好ましくは約100ppm以下、最も好ましくは約50ppm以下である。

【0033】乾燥糸中の個々の単糸の直径は好ましくは平均で約17 μ m以下、さらに好ましくは15 μ m以下、最も好ましくは12 μ m以下である。単糸繊度は好ましくは約3.5デニール以下、さらに好ましくは約3.2デニール以下、特に好ましくは約2.5デニール以下、最も好ましくは約1.6デニール以下である。単糸径が10 μ m又は8 μ m又はそれ以下である繊維も製造可能である。最小の単糸径は実用面から制限される。単糸径は少なくとも平均約3 μ mであり単糸繊度に換算して約0.1デニールである。繊維はロープ、ケーブル、コンポジット、耐切削性を有する衣服に使用される。

【0034】

【実施例】次に、本発明は以下の実施例により示される。以下の例は例示目的で示されるのみであり、本明細書や請求項の範囲を限定するものとしてとられるべきでない。残留リン濃度は、E.P. Bertin の Principles and Practice of Xray Spectrometric Analysis Second Ed. (Plenum Press 1984) に記載されているように蛍光X線分析により測定された。

【0035】(実施例1) <高温水による洗浄>

紡糸ドープは、ポリベンザゾール重合体のポリリン酸溶液である。ドープ中のポリマー濃度は14重量%であり、ポリマーの固有粘度は25℃のメタンスルホン酸中で30~34dl/gであった。ドープは、160~170℃で紡糸口金を通して紡糸された。紡糸は、平均単*

*糸径が11.5 μ mになるのに適した条件下で行われた。また、孔数160~203の範囲内の多数の孔を有する紡糸口金を使用した。エアギャップ長は約30~40cmであり、ギャップ間は60℃に保たれ窒素が4cc/minで流れていた。スピンドロー比は20~45であった。(通常、紡糸口金の孔径、エアギャップ条件やスピンドロー比はフィラメント径が一定であるかぎり、凝固や洗浄の効率に影響しない。本実施例における全条件は、単糸径が約11.5 μ mである繊維を製造できるように設定された。

【0036】紡糸そして伸張されたフィラメントを温度が室温でリン酸濃度が約20重量%である凝固液で満たされた凝固浴中に約0.5~1秒間浸漬した。ついで一旦巻取ることなく個々のフィラメントを1本の連続フィラメントトウに集束し約100℃の水中で10~300秒間洗浄して乾燥した。平均単糸径は約11.5 μ mである。繊維中の残留リン濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0037】(比較例1)実施例1と同様な条件で紡糸凝固したのち、一旦巻取ることなく個々のフィラメントを1本の連続フィラメントトウに集束し約65℃の水中で10から300秒間洗浄して乾燥した。繊維中の残留リン濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0038】(比較例2)実施例1と同様な条件で紡糸凝固したのち、一旦巻取ることなく個々のフィラメントを1本の連続フィラメントトウに集束し約17℃の水中で10から300秒間洗浄して乾燥した。繊維中の残留リン濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

洗浄時間 (秒)	実施例 1	比較例 1	比較例 2	洗浄時間 (秒)	実施例 1	比較例 1	比較例 2
	洗浄液温度 (℃)				洗浄液温度 (℃)		
	100	65	17		100	65	17
	残留リン濃度 (ppm)				残留リン濃度 (ppm)		
10	7500	900	10000	87	2400	3300	3800
17	3100	5300	5900	97	2300		3800
27	2800		5300	107	2300		3700
37	2600	400	4300	117	2250	3000	3600
47	2400		4000	127	2200		3600
57	2450	3700	4100	180	2100	3000	3500
67	2500		3900	300	1900	2900	3500
77	2450		3900				

【0040】

【発明の効果】本発明によるとポリベンザゾール繊維中

のポリリン酸を短時間で洗浄除去することを可能とした。